

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2001-244074

(43) Date of publication of application: 07.09.2001

(51)Int.Cl.

H05B 33/14

C09K 11/06

H05B 33/10

(21)Application number : 2000-051692

(71)Applicant: TECHNOLOGY LICENSING

ORGANIZATION INC

(22)Date of filing:

28.02.2000

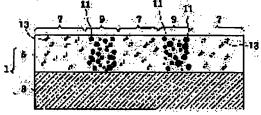
(72)Inventor: YANAGI HISAO

## (54) LIGHT EMITTING ELEMENT AND MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a light emitting element having a fine pattern of a luminescent region by precipitating fine metal particles selectively reduced, and a manufacturing method.

SOLUTION: The luminescent element 1 is provided with a non-light emitting region 7 and a light emitting region 9 in a film 5 on a substrate 3. The non-light emitting region 7 contains an organic fluorescent pigment and a metal ion 13 while the light emitting region 9 containes the organic fluorescent pigment and the fine metal particles 11 obtained by reducing the above mentioned metal ion 13. In the non-light emitting region 7, light emission by the organic fluorescent pigment is controlled by the metal ion 13, while in the light emitting region 9 it is possible to emit light by using the organic fluorescent pigment.



## **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] [Date of sending the examiner's decision of rejection]

### (19)日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2001-244074 (P2001-244074A)

(43)公開日 平成13年9月7日(2001.9.7)

(51) Int.Cl.'		識別記号	F I	テーマコード( <del>参考</del> )
H05B	33/14		H 0 5 B 33/14	B 3K007
C09K	11/06	635	C 0 9 K 11/06	635
		690		690
H05B	33/10		H 0 5 B 33/10	

審査請求 未請求 請求項の数9 OL (全 8 頁)

(21)出願番号	
----------	--

特願2000-51692(P2000-51692)

(22)出顧日

平成12年2月28日(2000.2.28)

特許法第30条第1項適用申請有り 1999年9月1日 社 団法人応用物理学会発行の「1999年(平成11年)秋季第 60回応用物理<del>学会学術講演会講演予稿集</del> 第3分冊」に 発表

#### (71)出顧人 300002090

株式会社 技術移転機構

大阪府大阪市中央区今横四丁目3番6号

#### (72) 発明者 柳 久雄

兵庫県宝塚市栄町2-1-1-W705

## (74)代理人 100093056

弁理士 杉谷 勉

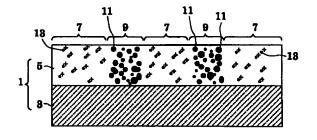
Fターム(参考) 3K007 AB00 AB04 AB18 CA01 DA00 DB03 EB00 FA00 FA01

## (54) 【発明の名称】 発光素子及びその製造方法

#### (57)【要約】

【課題】 選択的に還元させて金属微粒子を析出させることにより、発光領域の微細なパターンを備えた発光素子及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 基板3上の膜5に非発光領域7とパターニングされた発光領域9とを備えている発光素子1において、前記非発光領域7は、有機系蛍光色素と金属イオン13とを含み、前記発光領域9は、有機系蛍光色素と、前記金属イオン13を還元させてなる金属微粒子11とを含む。非発光領域7では有機系蛍光色素による発光が金属イオン13によって抑制される一方、発光領域9では有機系蛍光色素による発光を生じさせることができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上の膜に非発光領域とパターニング された発光領域とを備えている発光素子において、

前記非発光領域は、前記膜中に有機系蛍光色素と金属イオンとを含み、

前記発光領域は、前記膜中に有機系蛍光色素と、前記金 属イオンを還元させてなる金属微粒子とを含むことを特 徴とする発光素子。

【請求項2】 請求項1に記載の発光素子において、前記金属微粒子及び前記金属イオンの金属は金(Au)であることを特徴とする発光素子。

【請求項3】 請求項1または2に記載の発光素子において、

前記有機系蛍光色素は、ローダミンB(rhodamine B) であることを特徴とする発光素子。

【請求項4】 請求項1ないし3のいずれかに記載の発 光素子において、

前記膜は、シリカ $(SiO_2)$ /チタニア $(TiO_2)$ 薄膜であることを特徴とする発光素子。

【請求項5】 基板上の膜に非発光領域とパターニング 20 された発光領域とを備えている発光素子の製造方法において、

有機系蛍光色素と金属イオンとを含む膜を基板上に形成 する成膜過程と、

前記膜中の金属イオンを選択的に還元して金属微粒子を 形成することにより発光領域を形成する選択的還元過程 と、

を順に実施することを特徴とする発光素子の製造方法。 【請求項6】 請求項5に記載の発光素子の製造方法に おいて、

前記選択的還元過程では、発光領域に応じたパターンが 予め形成されているマスクを通して膜上に光を照射させ て光還元を行わせることを特徴とする発光素子の製造方 法。

【請求項7】 請求項5に記載の発光素子の製造方法において、

前記選択的還元過程では、微細径の照射光を発光領域に 応じた膜上の領域にのみ照射させて光還元を行わせることを特徴とする発光素子の製造方法。

【請求項8】 請求項5に記載の発光素子の製造方法に 40 おいて、

前記選択的還元過程では、導電性のカンチレバーを備えた原子間力顕微鏡を用いて行い、発光領域に応じた膜上の領域にのみ前記カンチレバーを移動させて電圧を印加させ、電気化学的に還元を行わせることを特徴とする発光素子の製造方法。

【請求項9】 請求項5ないし8のいずれかに記載の発 光素子の製造方法において、

前記成膜過程では、有機系蛍光色素と金属イオンとを含むシリカ(SiO<sub>2</sub>)/チタニア(TiO<sub>2</sub>)前駆体ゾル溶液を用い 50

てゾルーゲル法により成膜することを特徴とする発光素 子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、非発光領域と発光 領域とを備えた発光素子及びその製造方法に係り、特に これらの領域を微細化する技術に関する。

[0002]

【従来の技術】ナノスケールの金属微粒子や半導体微粒 10 子は、その非線形光学効果や単電子トンネリング現象が 注目され、新しいフォトニクス材料としての応用が期待 されているものである。

【0003】これらの機能を有効に引き出すためには、 個々の微粒子を適当な媒体中に凝集することなく均一に 分散して固定する必要がある。その適当な媒体は、特に デバイス化を考慮した場合、薄膜媒体が好適である。

【0004】このように微粒子を薄膜中に形成する方法としては、現在のところイオン打ち込み(ion implantation),スパッタ(sputtering),プラズマデポジション(plasma deposition)等が代表的である。

[0005]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このような従来例の場合には、次のような問題がある。すなわち、従来方法では微細なパターンで薄膜中に微粒子を形成することが困難であるという問題がある。

【0006】本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであって、金属イオンを選択的に還元させてその金属微粒子を析出させることにより、発光領域の微細なパターンを備えた発光素子及びその製造方法を提供する30ことを目的とする。

[0007]

【課題を解決するための手段】本発明は、このような目的を達成するために、次のような構成をとる。すなわち、請求項1に記載の発光素子は、基板上の膜に非発光領域とパターニングされた発光領域とを備えている発光素子において、前記非発光領域は、前記膜中に有機系強光色素と金属イオンとを含み、前記発光領域は、前記膜中に有機系強光色素と、前記金属イオンを還元させてなる金属微粒子とを含むことを特徴とするものである。

「【0008】また、請求項2に記載の発光素子は、請求項1に記載の発光素子において、前記金属微粒子及び前記金属イオンの金属は金(Au)であることを特徴とするものである。

【0009】また、請求項3に記載の発光素子は、請求項1または2に記載の発光素子において、前記有機系蛍光色素は、ローダミンB(rhodamine B) であることを特徴とするものである。

【0010】また、請求項4に記載の発光素子は、請求項1ないし3のいずれかに記載の発光素子において、前記膜は、シリカ(SiO2)/チタニア(TiO2)薄膜であること

B&3&∩HG ~\*•\* +M□•X□■⊒ B&∩&∂⊘&@

を特徴とするものである。

【0011】また、請求項5に記載の発光素子の製造方法は、基板上の膜に非発光領域とパターニングされた発光領域とを備えている発光素子の製造方法において、有機系蛍光色素と金属イオンとを含む膜を基板上に形成する成膜過程と、前記膜中の金属イオンを選択的に還元して金属微粒子を形成することにより発光領域を形成する選択的還元過程と、を順に実施することを特徴とするものである。

【0012】また、請求項6に記載の発光素子の製造方 10 法は、請求項5に記載の発光素子の製造方法において、前記選択的還元過程では、発光領域に応じたパターンが予め形成されているマスクを通して膜上に光を照射させて光還元を行わせることを特徴とするものである。

【0013】また、請求項7に記載の発光素子の製造方法は、請求項5に記載の発光素子の製造方法において、前記選択的還元過程では、微細径の照射光を発光領域に応じた膜上の領域にのみ照射させて光還元を行わせることを特徴とするものである。

【0014】また、請求項8に記載の発光素子の製造方 20 法は、請求項5に記載の発光素子の製造方法において、前記選択的還元過程では、導電性のカンチレバーを備えた原子間力顕微鏡を用いて行い、発光領域に応じた膜上の領域にのみ前記カンチレバーを移動させて電圧を印加させ、電気化学的に還元を行わせることを特徴とするものである。

【0015】また、請求項9に記載の発光素子の製造方法は、請求項5ないし8のいずれかに記載の発光素子の製造方法において、前記成膜過程では、有機系蛍光色素と金属イオンとを含むシリカ(SiO<sub>2</sub>)/チタニア(TiO<sub>2</sub>)前 30 駆体ゾル溶液を用いてゾルーゲル法により成膜することを特徴とするものである。

### [0016]

【作用】請求項1に記載の発明によれば、発光素子の非発光領域には有機系蛍光色素と金属イオンとが含まれ、発光領域には有機系蛍光色素と、金属イオンを還元してなる金属微粒子とが含まれているので、非発光領域では有機系蛍光色素による発光が金属イオンによって抑制(quench)される一方、発光領域では有機系蛍光色素による発光を生じさせることができる。

【0017】また、請求項2に記載の発明によれば、金属微粒子及び金属イオンの金属として金を採用することにより膜中で金属微粒子を安定して析出させることができる。

【0018】また、請求項3に記載の発明によれば、有機系蛍光色素をローダミンBとすると、発光領域で蛍光発光を良好に生じさせることができる。

【0019】また、請求項4に記載の発明によれば、膜をシリカ(SiO<sub>2</sub>)/チタニア(TiO<sub>2</sub>)薄膜とすると、チタニア成分により粒子成長が促進される。

<del>рп</del>2001 24407.

【0020】また、請求項5に記載の発明によれば、成膜過程で形成された膜に対して、選択的還元過程において選択的に金属イオンを還元して金属微粒子を析出させる。すると、金属イオンが残っている領域では有機系蛍光色素による発光が金属イオンによって抑制されるので非発光領域となる。その一方、金属イオンが還元によって金属微粒子とされた領域ではそのような抑制が生じないので有機系蛍光色素による発光を生じさせることができる発光領域となる。

【0021】また、請求項6に記載の発明によれば、金属イオンを還元するために、発光領域に応じたパターンが形成されたマスクを用い、このマスクを通して光を照射することにより発光領域に存在する金属イオンだけを対象にして光還元を行わせることができる。

【0022】また、請求項7に記載の発明によれば、金属イオンを還元するために、微細径の照射光を発光領域に応じた部分にのみ移動させつつ照射させることにより、光還元を行わせることができる。

【0023】また、請求項8に記載の発明によれば、原 の 子間力顕微鏡のカンチレバーを発光領域に応じた領域に のみ移動させて電圧を加えることにより、電気化学的に 還元を行わせることができる。

【0024】また、請求項9に記載の発明によれば、有機系蛍光色素と金属イオンとを含むシリカ/チタニア前駆体ゾル溶液を用いてゾルーゲル法により成膜することにより、低温で成膜過程を行うことができる。

[0025]

【発明の実施の形態】以下、図面を参照して本発明の一 実施例を説明する。

〈発光素子〉図1及び図2を参照しながら、本発明に係る発光素子の実施例について説明する。なお、図1は発光素子の縦断面の一例を模式的に示した断面図であり、図2は蛍光顕微鏡により発光素子を観察した蛍光像の模式図である。

【0026】この発光素子1は、ガラス基板3の上面にゲル膜5を被着してなる。ゲル膜5は、シリカ(SiO2)/チタニア(TiO2)で形成されており、例えば、0.1~1μm程度の厚みを有する薄膜である。さらに、このゲル膜5には、非発光領域7と発光領域9とが形成されている。発光領域9内には、数nm~20nm程度の径を有する多数の金微粒子11が空間的にほぼ均一に析出して形成されている。非発光領域7内には、多数の金イオン13がほぼ均等に配置されている。なお、発光領域9内に配置されている金微粒子11は、金イオン13を還元させることによって析出させたものである。また、ゲル膜5内には、有機系蛍光色素であるローダミンB(rhodamine B)が予め混合されており、やはり金微粒子11や金イオン13と同様に空間的にほぼ均等に分散して配置されている。

50 【0027】なお、上述したガラス基板1が本発明にお

ける基板に相当し、ゲル膜3が膜に、金微粒子11が金 属微粒子に、金イオン13が金属イオンに相当するもの

【0028】上記のような構成の発光素子1を蛍光顕微 鏡で観察すると、例えば、図2に示すように観察され る。すなわち、発光領域9が励起光(例えば入=547 nm)によってローダミンBの蛍光色である赤色に浮か び上がって見える。

【0029】なお、図中では、赤色に浮かび上がる発光 領域9を白で、発光せずに黒く沈んで見える非発光領域 10 7をハッチングで表現している。また、この例では、非 発光領域7の幅は1と発光領域9のうちの最小幅は2が 双方共に5µmに設定してある。

【0030】この発光素子1の非発光領域7にはローダ ミンBと金イオン13とが含まれ、発光領域9にはロー ダミンB、および金イオン13から析出された金微粒子 11が含まれているので、非発光領域7ではローダミン Bによる発光が金属イオン13によってクウェンチされ る。その一方、発光領域9ではローダミンBによる発光 を抑制するものはなく、そのまま発光を生じさせること 20 ができる。そのため金イオン13を選択的に還元させて 金微粒子11を析出させることによって、発光領域9の 微細なパターンを有する発光素子1を得ることができ る、

【0031】また、上記の実施例のように金属微粒子や 金属イオンの金属として「金」を採用することは、金微 粒子11が比較的安定して析出させることができる金属 であるので発光領域9における発光を安定して行わせる ことができて好ましい。なお、金属としては、金以外に も銀や白金などが利用可能である。

【0032】また、有機系蛍光色素としてローダミンB を採用しているので、発光領域9で蛍光発光を生じさせ ることができて赤色系の発光を行わせることができる。 この他に、有機系蛍光色素としてはその発光帯が金微粒 子の吸収帯よりも長波長領域にあるものであればよく、 例えばローダミン6Gなどを用いて異なる発光をさせる ようにしてもよい。

【0033】また、ゲル膜5をシリカ/チタニア薄膜と しているので還元により生じる金微粒子11として針状 晶や角板状晶が連なった形態でなく、球形のものを形成 させやすい(詳細後述)。したがって、発光領域9を綺 麗に形成することができて発光に濁りやムラが生じにく くなっている。

【0034】なお、ゲル膜5は上述したシリカ/チタニ ア薄膜に限定されるものではなく、シリカ薄膜あるいは チタニア薄膜を採用してもよい。

【0035】ところで、上述した発光素子1に対してレ ーザー光を照射することにより、波長変換を行わせるこ とができ、薄膜レーザ効果を得ることができることが確 認されている。したがって、外部共振器や周期構造を設 50 れば、このフォトマスク15を通して紫外光を照射する

けることなく薄膜レーザによるレーザ発振が期待され る.

【0036】<発光素子の製造方法>次に、図3ないし 図10を参照して上述した発光素子1の製造方法につい て説明する。

【0037】まず、図3のフローチャートを参照して製 造方法の全体の流れについて説明する。なお、本実施例 では、金属アルコキシドなどを加水分解させて流動性の ゾルを作り、このゾルを加熱、乾燥して脱水縮合するこ とによりゲル化してガラスなどを合成する方法であるゾ ルーゲル法を用いている。

【0038】ステップS1

まず、前駆体ゾル溶液を生成する。この前駆体ゾル溶液 としては、図4に示すように、ローダミンBのエタノー ル溶液 (1X10-3M)と、塩化金酸(HAuCl4 ・4H2O) のエタ ノール溶液(0:05M) と、Si (OC2H5)4, Ti (OC2H5)4と、HC 1/H2O 酸触媒とを加えて調製したものが挙げられる。シ リコンとチタンの比率は、後述する理由から、例えば 2:1程度が好ましい次に、上記の成分からなる前駆体 ゾル液を加水分解してゾル溶液を生成する。

【0039】ステップS2(成膜過程)

このような成分からなるゾル溶液にガラス基板3を浸漬 して塗布した後、熱脱水縮合(例えば、150℃で1分 間)によりゲル化してガラス基板3上にゲル膜5を形成 する。

【0040】なお、ゲル膜5の厚みは、例えば、0.2 ~1 µm程度であるが、さらにディップコーティングを 繰り返すことにより、所望の厚みまで膜厚を厚くするこ とが可能である。

【0041】ステップS3(選択的還元過程) 上記のようにして形成されたゲル膜5に非発光領域7と 発光領域9とを作り込むには以下のような手法がある。 【0042】A. フォトマスク

発光領域9に応じたパターンを予め形成してあるフォト マスク15を発光素子1のゲル膜5に近接させ、この状 態でフォトマスク15を通して紫外光UV(例えば、入 =365nm)を照射する。

【0043】これにより紫外光UVが照射された発光領 域9に応じた領域では、ゲル膜5内の金イオン13が光 還元されて多数の金微粒子11が形成される。

【0044】このように成膜過程で形成されたゲル膜5 に対して、選択的に金イオン13を還元して多数の金微 粒子11を析出させることで発光領域9を形成し、その 他の領域ではローダミンBによる発光抑制が生じる非発 光領域7を形成することができる。したがって、発光領 域9の形状に応じて還元を行うことにより、所望する微 細なパターンを備えた発光素子1を形成することができ る。

【0045】また、フォトマスク15を用いた手法によ

ことにより光還元を行わせることができる。したがって、複雑なパターンを有する発光領域9であっても比較的短時間で形成することができ、発光素子1を大量生産する場合に好適である。

【0046】なお、ゲル膜5にチタンを含む場合とそうでない場合とでは還元して得られる金の析出状態に差異が生じる。これについて図6の電子顕微鏡写真の模式図を参照して説明する。

【0047】図6(a)は、ゲル膜5にチタンを含まない場合であり、三角板状晶と針結晶が連なった形態をとる。一方、チタンを含む場合には、図6(b)のように5~20μm程度の「球形」の金微粒子11が生成している。この差異は、発明者の種々の実験により特に『Ti02成分』が影響していることがわかっている。上述したゲル膜5はチタンを含むので、発光領域9を綺麗に形成することができて発光に濁りやムラが生じにくくなっている。

【0048】また、上記のようにシリカ/チタニア前駆体ゾル溶液を用いてゾルーゲル法により成膜することによって低温で成膜過程を行うことができるので、比較的 20 容易に製造することができる。また、膜中に金属イオンをほぼ均一に配置することができ、金微粒子11をゲル膜5中にほぼ均等に配置することができる。

【0049】B. スポットビーム

紫外光UVを微細径の照射光に整形する光学系17を用いてスポットビーム21を生成し、ゲル膜5上の、発光領域9に応じた領域に移動させながら照射する。これにより紫外光UVが照射された領域では、ゲル膜5内の金イオン13が光湿元されて金微粒子11が形成される。

【0050】このようにスポットビーム21を用いた手 30 である。 法によれば、スポットビーム21を発光領域に応じた部 【005 分にのみ移動させつつ照射させることにより、局所的に と金属イ 光還元を行わせることができる。したがって、発光領域 体を単独 9の種々のパターンに対応することが可能であり、特に 【006 多品種少量生産に適している。

【0051】図8は、スポットビームにより作成された 発光素子の蛍光像の模式図であり、スポットビーム21 をゲル膜5上でドット状に移動させ、アルファベットで 「KOBE」と描いた例である。

【0052】C. 原子間力顕微鏡

この手法の場合には、上述したステップS2の前に、ガラス基板3上に透明電極23を被着しておく。透明電極23としては、例えば、インジウム・すず酸化物(ITO)が挙げられ、これは他の種類の透明電極よりも抵抗率が低いことや経時変化が少ないことから好適である。

【0053】原子間力顕微鏡のカンチレバー25には、 導電性をもたせるために予め金被膜27を被着してあ る。また、このカンチレバー25の金被膜27と透明電 極23とには、バイアス電源29が接続されている。

【0054】そして、カンチレバー25を、所望する発 50 に還元させて金属微粒子を析出させることによって、発

光領域9に応じた位置に移動し、バイアス電源29に電

圧を印加すると金イオン13の電気化学的局所還元がカンチレバー25の直下で始まる。そして、核を形成した後、その周囲のゲル膜5内から拡散により金イオン13が供給されて徐々に径が大きくなって金粒子11へと成長してゆく。

【0055】このような手法によると、原子間力顕微鏡のカンチレバー25を発光領域9に応じた領域にのみ移動させて電圧を加えることにより、電気化学的に極めて10狭い領域だけを還元させることができる。したがって、単一金属微粒子の形成が行え、極めて微細なパターンを形成することができる。その結果、単電子トランジスタなどの単電子デバイスへの活用が期待される。

【0056】なお、上記の手法においてバイアス電源29の印加電圧を-1V,-2V,-3V,-4Vと変えた場合に、それぞれの印加電圧で形成される金微粒子11の模式図を図10に示す。図中の符号31Aから31Dが上記の印加電圧に順に対応している。

【0057】このように電圧を可変することによりゲル膜5に形成される金微粒子11の大きさを制御することができるので、多様な光機能に活用することができる。例えば、情報に応じて金微粒子11を形成することによりCD-ROM、CD-R、CD-RWやDVD-ROM等に比較して極めて高い密度で情報を書き込む可能な記録媒体を実現できる可能性がある。この場合、読み出しには、近接場顕微鏡(SNOMやNSOMとも呼ばれる)の原理を利用して金微粒子11の有無を読み取るようにすればよい。

【0058】なお、本発明は次のように変形実施が可能である。

【0059】(1)ゾル溶液としては、有機系蛍光色素と金属イオンとを含むシリカ前駆体あるはチタニア前駆体を単独で用いてもよい。

【0060】(2)成膜過程では、ゾルーゲル法を用いることなく他の成膜方法を採用してもよい。

【0061】(3)有機系蛍光色素としては、ローダミンに限定されるものではなく、その他の色素を用いるようにしてもよい。

【0062】(4)金属としては、金に限定されるもの 40 ではなく他の金属を用いるようにしてもよい。

[0063]

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、請求項1に記載の発明によれば、発光素子の非発光領域には有機系蛍光色素と金属イオンとが含まれ、発光領域には有機系蛍光色素と、前記金属イオンを還元により析出された金属微粒子とが含まれているので、非発光領域では有機系蛍光色素による発光が金属イオンによって抑制される一方、発光領域では有機系蛍光色素による発光を生じさせることができる。したがって、金属イオンを選択的に過去されて金属微粒子を抵出されることによって、発

光領域の微細なパターンを有する発光素子を得ることができる。

【0064】また、請求項2に記載の発明によれば、金属微粒子及び金属イオンの金属として金(Au)を採用することにより金属微粒子を安定して析出させることができるので、発光領域における発光を安定して行わせることができる。

【0065】また、請求項3に記載の発明によれば、蛍た、 光色素であるローダミンBにより発光領域で蛍光発光をき、 生じさせることができ、赤色系の発光を行わせることが 10 る。 できる。

【0066】また、請求項4に記載の発明によれば、膜をシリカ/チタニア薄膜とすると粒子成長が促進されるので、還元により生じる金属微粒子として針状晶や角板状晶が連なった形態でなく、球形のものを形成させやすい。したがって、発光領域を綺麗に形成することができて発光にムラが生じにくい。

【0067】また、請求項5に記載の発明によれば、成 膜過程で形成された膜に対して、選択的還元過程におい て選択的に金属イオンを還元して金属微粒子を析出させ 20 ることで発光領域を形成し、その他の領域では有機系強 光色素による発光を抑制させることができる非発光領域 を形成することができる。したがって、発光領域の形状 に応じて還元を行うことにより、所望する微細なパター ンを発光素子に形成することができる。

【0068】また、この製造方法は、請求項1に記載の 発光素子の製造に好適である。

【0069】また、請求項6に記載の発明によれば、発 光領域に応じたパターンが形成されたマスクを用い、こ のマスクを通して光を照射することにより光還元を行わ 30 せることができる。したがって、複雑なパターンを有す る発光領域であっても比較的短時間で形成することができ、発光素子を大量生産する場合の製造方法に適している。

【0070】また、請求項7に記載の発明によれば、微 細径の照射光を発光領域に応じた部分にのみ移動させつ つ照射させることにより、局所的に光環元を行わせることができる。したがって、発光領域の種々のパターンに 対応することが可能であり、特に多品種少量生産に適している。

【0071】また、請求項8に記載の発明によれば、原子間力顕微鏡のカンチレバーを発光領域に応じた領域にのみ移動させて電圧を加えることにより、電気化学的に極めて狭い領域だけを還元させることができる。したが

10

って、単一金属微粒子の形成が行えて極めて微細なパタ ーンを形成でき、単電子トランジスタなどの単電子デバ イスへの活用が期待される。

【0072】また、請求項9に記載の発明によれば、シリカ/チタニア前駆体ゾル溶液を用いてゾルーゲル法により成膜することにより、低温で成膜過程を行うことができるので、比較的容易に製造することができる。また、膜中に金属イオンをほぼ均等に配置することができ、金属微粒子を膜中にほぼ均等に配置することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】発光素子の縦断面の一例を模式的に示した断面 図である。

【図2】蛍光顕微鏡により発光素子を観察した蛍光像の 模式図である。

【図3】本発明に係る発光素子の製造方法の全体の流れを示したフローチャートである。

【図4】成膜過程の流れを示した説明図である。

【図5】フォトマスクによる選択的還元過程の説明図で O ある。

【図6】金粒子の析出状態を比較する説明図である。

【図7】スポットビームによる選択的還元過程の説明図 である

【図8】スポットビームにより作成された発光素子の蛍 光像の模式図である。

【図9】原子間力顕微鏡を利用した選択的還元過程の説明図である。

【図10】原子間力顕微鏡を利用して作成された発光素 子の原子間力顕微鏡像の模式図である。

#### 30 【符号の説明】

1 … 発光素子

3 … ガラス基板

5 … ゲル膜

7 … 非発光領域

9 … 発光領域

11 … 金微粒子

13 … 金イオン

15 … フォトマスク

17 … 光学系

40 21 … スポットビーム

23 … 透明電極

**25 … カンチレバー** 

27 … 金被膜

29 … バイアス電源

